



⑬ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 198 20 800 A 1**

⑤ Int. Cl.⁶:
G 01 N 33/18
G 01 J 1/16

⑦ Aktenzeichen: 198 20 800.6
② Anmeldetag: 9. 5. 98
④ Offenlegungstag: 25. 11. 99

DE 198 20 800 A 1

⑦ Anmelder:
Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

⑦ Erfinder:
Opitz, Werner, 40764 Langenfeld, DE; Kling,
Hans-Willi, Dr., 42277 Wuppertal, DE;
Wimschneider, Andrea, Dr., 40597 Düsseldorf, DE;
Bartik-Himmler, Ibolya, Dr., 51519 Odenthal, DE;
Schenzle, Bernd, Dr., 40699 Erkrath, DE; Krey,
Wolfgang, 42113 Wuppertal, DE

⑤ Entgegenhaltungen:
DE 32 23 167 C2
DE 196 10 855 A1
DE 39 09 240 A1

W. FABINSKI u.a., Die kontinuierliche On-Line-
Messung des organ. Kohlenstoffs..... gwf Wasser,
Abwasser 134, Jahrg.1993, Nr.10 S.613-619;

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤ Automatische Bestimmung der Belastung von wäßrigen Reinigungslösungen mit kohlenstoffhaltigen Verbindungen

⑤ Verfahren zur automatischen Bestimmung des Gehalts einer wäßrigen Reinigungslösung an anorganisch und/oder organisch gebundenem Kohlenstoff, wobei man programmgesteuert a) aus der wäßrigen Reinigungslösung eine Probe mit einem vorgegebenen Volumen zieht, b) erwünschtenfalls die Probe von Feststoffen befreit und/oder homogenisiert, c) erwünschtenfalls die Probe in einem vorgegebenen oder als Ergebnis einer Vorbestimmung ermittelten Verhältnis mit Wasser verdünnt, d) den anorganisch und/oder organisch gebundenen Kohlenstoff mit an sich bekannten Verfahren bestimmt, e) das Ergebnis der Bestimmung an einen entfernten Ort überträgt und ausgibt und/oder auf einem Datenträger speichert und/oder als Basis für weitere Berechnungen heranzieht. Dabei ist eine programmgesteuerte oder extern anzustößende automatische Überprüfung der Meßeinrichtung vorgesehen. Badpflegemaßnahmen können programmgesteuert oder auf externen Anstoß eingeleitet werden.

DE 198 20 800 A 1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur automatischen Kontrolle und Steuerung von Reinigerbädern, wobei als Meß- und Steuerparameter der Gehalt der wäßrigen Reinigungslösung an anorganisch gebundenem Kohlenstoff ("inorganic carbon", IC) oder organisch gebundenem Kohlenstoff ("total organic carbon", TOC) oder deren Summe ("total carbon", TC) bestimmt wird. Das Verfahren ist insbesondere für technische Reinigerbäder in der metallverarbeitenden Industrie wie beispielsweise im Automobilbau konzipiert. Es ermöglicht beispielsweise, die durch den Parameter TOC charakterisierte Belastung des Reinigerbades insbesondere mit Fetten und Ölen automatisch zu überwachen und erforderlichenfalls automatisch oder durch externe Anforderung das Reinigerbad zu ergänzen oder sonstige Badpflegemaßnahmen einzuleiten. Das Verfahren ist insbesondere so konzipiert, daß die Ergebnisse der Bestimmungen an einen vom Reinigerbad entfernten Ort übermittelt werden. Außerdem kann von einem vom Reinigerbad entfernten Ort aus in den automatischen Meßablauf eingegriffen werden oder die Nachdosierung oder sonstige Badpflegemaßnahmen angestoßen werden. Der "von dem Reinigerbad entfernten Ort" kann beispielsweise in einem übergeordneten Prozeßleitsystem, in einer Leitzentrale des Werkes, in dem sich das Reinigerbad befindet, oder auch an einer Stelle außerhalb des Werkes liegen.

Die Reinigung von Metallteilen vor ihrer Weiterverarbeitung stellt eine Standardaufgabe in der metallverarbeitenden Industrie dar. Die Metallteile können beispielsweise mit abgelösten oder ausgelaugten temporären Beschichtungen, Pigmentschmutz, Staub, Metallabrieb, Korrosionsschutzölen, Fügwerkstoffen wie beispielsweise Kleberresten, Kühlschmierstoffen oder Umformhilfsmitteln verschmutzt sein. Vor der Weiterverarbeitung wie insbesondere vor einer Korrosionsschutzbehandlung oder -beschichtung (z. B. Phosphatierung, Chromatierung, Anodisierung, Reaktion mit komplexen Fluoriden, organische Beschichtung usw.) oder vor einer Lackierung müssen diese Verunreinigungen durch eine geeignete Reinigungslösung entfernt werden. Hierfür kommen Spritz-, Tauch- oder kombinierte Verfahren in Frage.

Industrielle Reiniger in der metallverarbeitenden Industrie sind in der Regel alkalisch (pH-Werte im Bereich oberhalb 7, beispielsweise 9 bis 12), können jedoch auch sauer sein. Grundbestandteile alkalischer Reiniger sind Alkalien (Alkalimetallhydroxide, -carbonate, -silicate, -phosphate, -borate) sowie nichtionische und/oder anionische Tenside. Häufig enthalten die Reiniger als zusätzliche Hilfskomponenten Komplexbildner (Gluconate, Polyphosphate, Salze von Aminocarbonsäuren wie beispielsweise Ethylendiamintetraacetat oder Nitrilotriacetat, Salze von Phosphonsäuren wie beispielsweise Salze von Hydroxyethandiphosphonsäure, Phosphono-butantricarbonsäure, oder andere Phosphon- oder Phosphonocarbonsäuren), Korrosionsschutzmittel wie beispielsweise Salze von Carbonsäuren mit 6 bis 12 C-Atomen, Alkanolamine und Schauminhibitoren wie beispielsweise endgruppenverschlossene Alkoxyate von Alkoholen mit 6 bis 16 C-Atomen im Alkylrest. Sofern die Reinigerbäder keine anionischen Tenside enthalten, können auch kationische Tenside eingesetzt werden. Saure Reiniger enthalten anstelle der Alkalien Säuren wie beispielsweise Phosphorsäure oder Schwefelsäure.

Als nichtionische Tenside enthalten die Reiniger in der Regel Ethoxylate, Propoxyate und/oder Ethoxyate/Propoxyate von Alkoholen oder Alkylaminen mit 6 bis 16 C-Atomen im Alkylrest, die auch endgruppenverschlossen sein können. Als anionische Tenside sind Alkylsulfate und Alkylsulfonate weit verbreitet. Auch Alkylbenzolsulfonate

sind noch anzutreffen, aus Umweltgesichtspunkten jedoch nachteilig. Als kationische Tenside kommen insbesondere kationische Alkylammoniumverbindungen mit mindestens einem Alkylrest mit 8 oder mehr C-Atomen in Frage.

Als Ergebnis des Reinigungsvorgangs reichern sich die von den Oberflächen abgelösten Schmutzbestandteile in der Reinigungslösung an. Pigmentschmutz kann zu einer Belastung mit anorganisch gebundenem Kohlenstoff führen. Korrosionsschutzöle, Kühlschmierstoffe oder Umformhilfsmittel wie beispielsweise Ziehöl und/oder abgelöste oder ausgelaugte organische Beschichtungen oder Fügwerkstoffe führen zu einer Belastung der Reinigungslösung mit organisch gebundenem Kohlenstoff. Da dieser organisch gebundene Kohlenstoff größtenteils in Form von Mineralölen, Mineralfetten oder von Ölen und Fetten tierischen oder pflanzlichen Ursprungs vorliegt, wird häufig kurz von der "Fetthelastung" der Reinigungslösung gesprochen. Solche Öle und Fette liegen in der Reinigungslösung größtenteils in emulgierter Form vor. Öle und Fette tierischen oder pflanzlichen Ursprungs können von einer alkalischen Reinigungslösung jedoch zumindest teilweise hydrolysiert werden. Die Hydrolyseprodukte können dann auch in gelöster Form in der Reinigungslösung vorliegen. Bei einer zu hohen TOC-Belastung der Reinigungslösung ist nicht mehr gewährleistet, daß sie die zu reinigenden Teile im erforderlichen Maße von Ölen und Fetten befreit. Oder es besteht die Gefahr, daß Öle und Fette auf die gereinigten Teile wieder aufziehen, wenn diese aus der Reinigungslösung entfernt werden. Daher ist es erforderlich, die Fettbelastung der Reinigungslösung unterhalb eines kritischen Höchstwerts zu halten, der von der Weiterverwendung der gereinigten Teile und von der Zusammensetzung der Reinigungslösung abhängen kann. Bei hoher Fettbelastung kann entweder der Tensidgehalt der Reinigungslösung erhöht werden, um das Fettlösevermögen der Reinigungslösung zu erhöhen. Oder man leitet Badpflegemaßnahmen mit dem Ziel ein, die Fettbelastung der Reinigungslösung zu verringern. Bei einer vorgegebenen Höchstgrenze der Fettbelastung ist dies auf jeden Fall erforderlich. Im einfachsten Falle verwirft man die Reinigungslösung ganz oder teilweise und setzt sie neu an oder ergänzt sie mit frischer Reinigungslösung. Wegen des hierbei anfallenden Abwassers sowie wegen des Bedarfs an Frischwasser ist man jedoch bemüht, Fette und Öle von der Reinigungslösung abzutrennen und die Reinigungslösung, ggf. nach Ergänzung mit Wirkstoffen, weiter einzusetzen. Geeignete Einrichtungen hierzu wie beispielsweise Separatoren oder Membranfiltrationsanlagen sind in der Technik bekannt.

Bisher war es üblich, die Reinigungsleistung einer Reinigungslösung visuell anhand des Reinigungsergebnisses zu beurteilen. Das Bedienungspersonal der Anlage beurteilt die Reinigungsleistung und ergreift die erforderlichen Maßnahmen wie beispielsweise Badergänzung oder Baderneuerung. Dieses derzeit übliche Verfahren setzt voraus, daß sich zu den erforderlichen Kontrollzeiten Bedienungspersonal in der Nähe des Reinigungsbadest aufhält. Je kürzere Kontrollintervalle erwünscht werden, desto stärker wird das Bedienungspersonal für die visuelle Beurteilung beansprucht.

Die Erfindung stellt sich demgegenüber die Aufgabe, eine Kontrolle von Reinigerbädern durch Bestimmung des Gehalts an anorganisch und/oder organisch gebundenem Kohlenstoff derart automatisiert durchzuführen und zu dokumentieren, daß zumindest die Ergebnisse der Bestimmung auf einem Datenträger gespeichert und/oder ausgegeben werden.

Vorzugsweise soll sich die eingesetzte Meßeinrichtung selbst überprüfen und kalibrieren und bei Fehlfunktion eine Alarmmeldung an einen entfernten Ort übermitteln. Weiter-

hin soll es vorzugsweise möglich sein, die Funktionsfähigkeit der Meßeinrichtung und die Meßergebnisse von einem entfernten Ort aus zu überprüfen. Weiterhin soll von einem entfernten Ort aus in den Meßablauf und in die Badpflege-maßnahmen eingegriffen werden können. Durch die angestrebte Fernkontrolle soll der personelle Aufwand für die Badkontrolle und die Badsteuerung der Reinigerbäder verringert werden.

Diese Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur automatischen Bestimmung des Gehalts einer wäßrigen Reinigungslösung an anorganisch und/oder organisch gebundenem Kohlenstoff, wobei man programmgesteuert

- a) aus der wäßrigen Reinigungslösung eine Probe mit einem vorgegebenen Volumen zieht,
- b) erwünschtenfalls die Probe von Feststoffen befreit und/oder homogenisiert,
- c) erwünschtenfalls die Probe in einem vorgegebenen oder als Ergebnis einer Vorbestimmung ermittelten Verhältnis mit Wasser verdünnt,
- d) den anorganisch und/oder organisch gebundenen Kohlenstoff mit an sich bekannten Verfahren bestimmt,
- e) das Ergebnis der Bestimmung an einen entfernten Ort überträgt und ausgibt und/oder auf einem Datenträger speichert und/oder als Basis für weitere Berechnungen heranzieht.

Das im Teilschritt a) gezogene Probenvolumen kann dem Steuerteil der für das Verfahren einzusetzenden Meßeinrichtung fest einprogrammiert sein. Vorzugsweise ist die Größe des Probenvolumens von einem entfernten Ort aus änderbar. Weiterhin kann das Steuerprogramm so ausgelegt sein, daß es das zu verwendende Probenvolumen von dem Ergebnis einer vorausgehenden Messung abhängig macht und/oder die Probe automatisch auf einen günstigen Meßbereich verdünnt. Beispielsweise kann das Probenvolumen um so größer gewählt werden, je geringer die Feststoffbelastung des Reinigerbades ist. Die Genauigkeit der Bestimmung kann hierdurch optimiert werden.

Wenn im Sinne des erfindungsgemäßen Verfahrens von einem "entfernten Ort" die Rede ist, so ist damit ein Ort gemeint, der sich nicht im unmittelbaren oder zumindest im optischen Kontakt mit dem Reinigerbad befindet. Der entfernte Ort kann beispielsweise ein zentrales Prozeßleitsystem darstellen, das im Rahmen eines Gesamtverfahrens zur Oberflächenbehandlung der Metallteile als Teilaufgabe das Reinigerbad kontrolliert und steuert. Der "entfernte Ort" kann auch eine zentrale Leitwarte darstellen, von der aus der Gesamtprozeß kontrolliert und gesteuert wird und die sich beispielsweise in einem anderen Raum als das Reinigerbad befindet. Als "entfernter Ort" kommt jedoch auch eine Stelle außerhalb des Werkes in Betracht, in dem sich das Reinigerbad befindet. Hierdurch wird es möglich, daß Spezialisten das Reinigerbad überprüfen und steuern, die sich außerhalb des Werkes aufhalten, in dem sich das Reinigerbad befindet. Hierdurch ist es wesentlich seltener erforderlich, daß sich Spezialpersonal am Ort des Reinigerbades aufhält.

Geeignete Datenleitungen, mit denen sich die Ergebnisse der Bestimmungen sowie Steuerbefehle übertragen lassen, stehen im Stand der Technik zur Verfügung.

Zwischen dem Ziehen der Probe und der eigentlichen Messung kann es wünschenswert sein, die Probe im fakultativen Teilschritt b) von Feststoffen zu befreien. Bei einem nur wenig mit Feststoffen belasteten Reinigerbad ist dieses nicht erforderlich. Bei einem zu hohen Feststoffgehalt des Reinigerbades können jedoch Ventile der Meßeinrichtung verstopfen. Daher ist es empfehlenswert, Feststoffe aus der Probe zu entfernen. Dies kann automatisch durch Filtration

oder auch durch Verwendung eines Zyklons oder einer Zentrifuge erfolgen. Empfehlenswert ist es, die Probe beispielsweise durch kräftiges Rühren zu homogenisieren. Hierdurch wird eine gleichmäßige und feine Verteilung der ggf. als grobe Öl- oder Fetttropfen vorliegenden organischen Verunreinigungen erreicht.

Falls erforderlich, wird im Teilschritt c) die Probe in einem bestimmten Verhältnis mit Wasser verdünnt. Dieses Verhältnis kann fest vorgegeben, jedoch von einem entfernten Ort aus änderbar sein. Das Verdünnungsverhältnis kann jedoch auch von dem Ergebnis einer vorhergegangenen Bestimmung des Gehalts an anorganisch und/oder organisch gebundenem Kohlenstoff abhängig gemacht werden. Hierdurch wird gewährleistet, daß der Kohlenstoffgehalt der Probelösung in einem Bereich liegt, der eine optimale Bestimmung mit der gewählten Methode erlaubt.

Im Teilschritt d) kann der anorganisch und/oder organisch gebundene Kohlenstoff beispielsweise dadurch bestimmt werden, daß man ihn in CO_2 überführt und das gebildete CO_2 quantitativ bestimmt.

Die Überführung des Kohlenstoffs zu CO_2 durch Oxidation kann beispielsweise durch Verbrennung bei erhöhter Temperatur in der Gasphase erfolgen. Die erhöhte Temperatur bei der Verbrennung liegt vorzugsweise oberhalb von etwa 600°C , beispielsweise bei etwa 680°C . Vorzugsweise erfolgt die Verbrennung mit Luft oder mit Sauerstoffgas in einem Reaktionsrohr mit Hilfe eines Katalysators. Als Katalysator kommen beispielsweise Edelmetalloxide oder andere Metalloxide wie beispielsweise Vanadate, Vanadiumoxide, Chrom-, Mangan- oder Eisenoxide in Betracht. Auch auf Aluminiumoxid niedergeschlagenes Platin oder Palladium kann als Katalysator eingesetzt werden. Nach diesem Verfahren erhält man direkt ein CO_2 -haltiges Verbrennungsgas, dessen CO_2 -Gehalt wie nachstehend beschrieben bestimmt werden kann.

Alternativ zu einer Verbrennung in der Gasphase kann die Überführung des Kohlenstoffs in CO_2 auch naßchemisch erfolgen. Hierbei oxidiert man den Kohlenstoff der Probe mit einem starken chemischen Oxidationsmittel wie beispielsweise mit Wasserstoffperoxid oder mit Peroxodisulfat. Diese naßchemische Oxidationsreaktion kann erwünschtenfalls mit Hilfe eines Katalysators der vorstehend genannten Art und/oder mit UV-Strahlung beschleunigt werden. In diesem Falle ist es vorzuziehen, das entstandene CO_2 mit einem Gasstrom aus der – erforderlichenfalls angesäuerten – Probe auszutreiben, um es quantitativ zu bestimmen. Dabei kann in Form von Carbonaten oder von CO_2 gebundener Kohlenstoff ebenfalls erfaßt werden.

Unabhängig von der Methode, mit der gasförmiges CO_2 erzeugt wurde, kann dieses nach einer der folgenden Methoden quantitativ bestimmt werden. Bei bekannter Probenmenge kann hieraus der Gehalt der Reinigungslösung an anorganisch und/oder organisch gebundenem Kohlenstoff errechnet werden. Alternativ wird durch einen vorgegebenen Umrechnungsfaktor das Ergebnis der Bestimmung als Feststoffbelastung pro l Reinigerbad angegeben, wenn anorganisch gebundener Kohlenstoff nicht vorhanden ist oder vorher entfernt wurde.

Für die Bestimmung des CO_2 -Gehalts des erhaltenen Gasstroms kommen unterschiedliche, im Stand der Technik bekannte Methoden in Frage. Beispielsweise kann man die Gase durch eine Absorberlösung leiten und beispielsweise die Gewichtszunahme der Absorberlösung messen. Geeignet ist hierfür beispielsweise eine wäßrige Lösung von Kaliumhydroxid, die CO_2 unter Bildung von Kaliumcarbonat aufnimmt. Alternativ zur Bestimmung der Gewichtszunahme kann die Änderung der elektrischen Leitfähigkeit der Absorptionslösung oder ihre Restalkalität nach Absorption

des CO₂ bestimmt werden.

Das gebildete CO₂ kann auch an einem geeigneten Festkörper absorbiert werden, dessen Gewichtszunahme man mißt. Geeignet hierfür ist beispielsweise Natronasbest. Selbstverständlich müssen sowohl eine Absorberlösung als auch ein Feststoffabsorber ausgetauscht werden, wenn sie erschöpft sind und kein CO₂ mehr binden können.

Für ein automatisch arbeitendes Verfahren ist es jedoch einfacher, den CO₂-Gehalt des Gases durch Messung der Infrarotabsorption quantitativ zu bestimmen. Die Bestimmung der Infrarotabsorption kann beispielsweise bei einer Wellenlänge von 4,26 µm entsprechend einer Wellenzahl von 2349 cm⁻¹ durchgeführt werden. Geräte, die die Verbrennung der Probe und die Messung der Infrarotabsorption durchführen können, sind im Stand der Technik bekannt. Beispielsweise genannt sei das TOC-System der Firma Shimadzu.

Für die photometrische Bestimmung des CO₂-Gehalts des Verbrennungsgases bzw. des aus der Probe ausgetriebenen Gases kommen nicht nur dispersiv arbeitende Infrarotspektrometer, sondern auch nichtdispersive Photometer in Betracht. Diese sind auch als "NDIR-Geräte" bekannt. Ein derartiges Gerät ist beispielsweise in der DE-A-44 05 881 beschrieben.

Bei dieser Bestimmungsmethode wird auch derjenige Anteil an Kohlenstoff erfaßt, der auf hewußt zugesetzte Wirkstoffe in der Reinigungslösung zurückgeht. Beispielsweise seien hier Tenside, organische Korrosionsinhibitoren und organische Komplexbildner genannt. Deren Gehalt in der Reinigungslösung ist jedoch innerhalb gewisser Schwan-
kungsgrenzen bekannt oder kann getrennt bestimmt werden. Der auf diese Wirkstoffe zurückgehende Anteil an organisch gebundenem Kohlenstoff kann also vom Ergebnis der Bestimmung abgezogen werden. Man erhält dann den Anteil, der auf die eingetragenen Verunreinigungen zurückzuführen ist. Dabei ist es in der Praxis nicht unbedingt erforderlich, den in Form von Wirkstoffen vorliegenden Kohlenstoffanteil bei der Kohlenstoff-Bestimmung zu berücksichtigen. Vielmehr genügt es häufig, eine Obergrenze des Kohlenstoff-Gehalts der Reinigungslösung festzulegen, die den Wirkstoffgehalt bereits berücksichtigt. Durch die Kohlenstoff-Bestimmung wird dann festgestellt, ob die Kohlenstoff-Belastung unterhalb oder oberhalb dieser Höchstgrenze liegt.

Der in Form lipophiler Stoffe vorliegenden Anteil an organisch gebundenem Kohlenstoff kann alternativ so bestimmt werden, daß man die lipophilen Stoffe in ein mit Wasser nicht in jedem Verhältnis mischbares organisches Lösungsmittel extrahiert. Nach Abdampfen des Lösungsmittels bleiben die lipophilen Stoffe zurück und können gravimetrisch bestimmt werden. Vorzugsweise geht man jedoch so vor, daß man die Infrarotabsorption der lipophilen Stoffe im Extrakt photometrisch bestimmt. Hierbei kommen als mit Wasser nicht in jedem Verhältnis mischbares organisches Lösungsmittel insbesondere halogenierte Kohlenwasserstoffe in Betracht. Ein bevorzugtes Beispiel hierfür ist 1,1,2-Trichlortrifluorethan. Diese Bestimmungsmethode ist angelehnt an die DIN 38 409, Teil 17. Im Gegensatz zu dieser Methode wird der Anteil lipophiler Stoffe in der Probe jedoch nicht gravimetrisch nach Abdampfen des organischen Lösungsmittels, sondern photometrisch im organischen Lösungsmittel bestimmt. Die quantitative Bestimmung erfolgt vorzugsweise wie in der DIN 38 409, Teil 18 durch Messung der Infrarotabsorption der lipophilen Stoffe im Extrakt bei einer charakteristischen Schwingungsfrequenz der CH₂-Gruppe. Dabei ist es empfehlenswert, ein solches organisches Lösungsmittel zur Extraktion zu verwenden, das selbst keine CH₂-Gruppen enthält. Beispiels-

weise kann für diese photometrische Bestimmung die Infrarot-Absorptionsbande bei 3,42 µm (2924 cm⁻¹) herangezogen werden. Hierbei werden alle organischen Substanzen erfaßt, die CH₂-Gruppen aufweisen und die in das organische Lösungsmittel extrahiert werden können. Teilweise sind dies auch die Tenside in der Reinigungslösung. Sofern deren Anteil nicht mit erfaßt werden soll, ist er getrennt durch eine Alternativmethode zu bestimmen und vom Gesamtergebnis abzuziehen. Erforderlichenfalls muß zuvor der Verteilungs-
koeffizient der Tenside zwischen der Reinigungslösung und dem mit Wasser nicht in jedem Verhältnis mischbaren organischen Lösungsmittel bestimmt worden sein. In der Praxis kann es jedoch ausreichend sein, einen Höchstwert der zulässigen Belastung der Reinigungslösung mit lipophilen Stoffen festzulegen, der den Tensidgehalt mit berücksichtigt. Wird dieser Höchstwert überschritten, sind Badpflegemaßnahmen einzuleiten.

Im Rahmen dieser Methode ist es empfehlenswert, daß Infrarotspektrometer mit einer bekannten Menge einer lipophilen Substanz zu kalibrieren. Als Kalibrierlösung eignet sich beispielsweise eine Lösung von 400 bis 500 mg Methylpalmitat in 100 ml 1,1,2-Trichlortrifluorethan. Diese Kalibrierlösung dient ebenfalls zur Funktionskontrolle des IR-Photometers.

Dabei geht man vorzugsweise so vor, daß man die Probe der Reinigungslösung zunächst mit einer phosphorsäuren Magnesiumsulfatlösung versetzt. Diese Lösung bereitet man dadurch zu, daß man 220 g kristallines Magnesiumsulfat und 125 ml 85 gew.-%ige Phosphorsäure in deionisiertem Wasser löst und diese Lösung mit deionisiertem Wasser auf 1000 g auffüllt. Die Probelösung wird mit etwa 20 ml der phosphorsäuren Magnesiumsulfatlösung versetzt. Anschließend gibt man 50 ml des mit Wasser nicht in jedem Verhältnis mischbaren organischen Lösungsmittels, vorzugsweise 1,1,2-Trichlortrifluorethan zu. Man vermischt die wäßrige und die organische Phase, führt eine Phasentrennung herbei und isoliert die organische Phase. Vorzugsweise wäscht man diese organische Phase nochmal mit der phosphorsäuren Magnesiumsulfatlösung, führt erneut die Phasentrennung herbei und zieht die organische Phase ab. Diese wird in eine Meßküvette überführt und die Infrarotabsorption bei einer Schwingungsbande der CH₂-Gruppe vermes-
sen. Als Meßküvette eignet sich beispielsweise eine Quarzglasküvette mit einer Schichtdicke von 1 mm. Aus dem Vergleich mit der Eichkurve, die auch den Blindwert des Photometers enthält, kann der Gehalt an lipophilen Stoffen in der Probe anhand der Infrarotabsorption bestimmt werden.

Unabhängig von der Art der gewählten Bestimmungsmethode wird das Ergebnis der Bestimmung anschließend ausgegeben und/oder auf einem Datenträger gespeichert (Teilschritt e)). Dabei kann sich der Datenträger am Ort der Bestimmung oder auch in einer entfernten Recheneinheit befinden. Unter "Ausgabe des Ergebnisses der Bestimmung" wird verstanden, daß dieses entweder an ein übergeordnetes Prozeßbleitsystem weitergegeben oder für einen Menschen erkennbar auf einem Bildschirm angezeigt oder ausgedruckt wird. Dabei kann der Ort der Anzeige bzw. Ausgabe des Ergebnisses der weiter oben definierte "entfernte Ort" sein. Es ist vorzuziehen, daß die Ergebnisse der einzelnen Bestimmungen zumindest für einen vorgegebenen Zeitintervall auf einem Datenträger gespeichert werden, so daß sie anschließend, beispielsweise im Sinne einer Qualitätssicherung, ausgewertet werden können. Die Ergebnisse der Kohlenstoff-Bestimmungen müssen jedoch nicht unmittelbar als solche ausgegeben oder auf Datenträger gespeichert werden. Vielmehr können sie auch direkt als Basis für weitere Berechnungen herangezogen werden, wobei die Ergebnisse dieser weiteren Berechnungen angezeigt oder gespeichert werden.

Beispielsweise kann anstelle des jeweils aktuellen Kohlenstoff-Gehalts der Trend der Werte und/oder deren relative Änderung angezeigt werden. Oder die aktuellen Kohlenstoff-Gehalte werden in "% des Maximalgehalts" umgewandelt.

Im einfachsten Falle arbeitet das erfindungsgemäße Verfahren so, daß die Teilschritte a) bis e) nach einem vorgegebenen Zeitintervall wiederholt werden. Das vorgegebene Zeitintervall richtet sich dabei nach den Anforderungen des Betreibers des Reinigungsbades und kann jedes beliebige Zeitintervall im Bereich von wenigen Minuten bis zu mehreren Tagen umfassen. Für eine Qualitätssicherung ist es vorzuziehen, daß die vorgegebenen Zeitintervalle beispielsweise im Bereich zwischen 5 Minuten und 2 Stunden liegen. Beispielsweise kann man alle 15 Minuten eine Messung durchführen.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann jedoch auch so durchgeführt werden, daß man die Schritte a) bis e) nach um so kürzeren Zeitintervallen wiederholt, je stärker sich die Ergebnisse zweier aufeinander folgender Bestimmungen unterscheiden. Das Steuersystem für das erfindungsgemäße Verfahren kann also selbst entscheiden, ob die Zeitintervalle zwischen den einzelnen Bestimmungen verkürzt oder verlängert werden sollen. Selbstverständlich muß dem Steuersystem die Anweisung vorgegeben werden, bei welchen Differenzen zwischen aufeinander folgenden Bestimmungen welche Zeitintervalle gewählt werden sollen. Es kann auch vorgesehen werden, daß die Meßintervalle an die Ergebnisse der Messung anderer Inhaltsstoffe gekoppelt werden. Beispielsweise können die Zeitintervalle, in denen der anorganisch und/oder organisch gebundene Kohlenstoff in der Reinigungslösung gemessen wird, von den Ergebnissen einer Messung des Tensidgehalts abhängig gemacht werden. Selbstverständlich können auch variable Meßintervalle extern vorgegeben werden, die beispielsweise mit dem Materialdurchsatz durch das Reinigungsbad und/oder mit der bekannten mittleren Verschmutzung des Reinigungsgutes korreliert sind.

Weiterhin kann das erfindungsgemäße Verfahren so durchgeführt werden, daß die Teilschritte a) bis e) zu jedem beliebigen Zeitpunkt aufgrund einer externen Anforderung ausgeführt werden. Hierdurch kann beispielsweise eine sofortige Kontrolle des Kohlenstoff-Gehalts des Reinigerbades vorgenommen werden, wenn in nachfolgenden Prozessschritten Qualitätsprobleme festgestellt werden. Die Kohlenstoff-Messung kann also zeitgesteuert (nach festen Zeitintervallen) oder ereignisgesteuert (bei festgestellten Änderungen oder durch äußere Anforderungen) erfolgen.

Dabei legt man das Probennahme- und Meßsystem vorzugsweise so aus, daß einer zentralen Meßeinheit Proben aus unterschiedlichen Reinigungsbädern zugeführt werden können. Auf dem betroffenen Industriesektor ist es üblich, Metallteile in mehreren hintereinander geschalteten Reinigungsbädern zu reinigen. Durch Probenleitungen zu den einzelnen Reinigungsbädern können die Kohlenstoff-Gehalte der jeweiligen Reinigungslösungen mit einer einzigen Meßeinheit nacheinander bestimmt werden. Die Meßreihenfolge der einzelnen Bäder kann dabei extern vorgegeben werden. Dabei können unterschiedliche Meßintervalle für die einzelnen Reinigungsbäder vorgesehen werden, so daß beispielsweise ein bestimmtes Reinigungsbad öfter überprüft wird als ein anderes. Außerdem kann vorgesehen werden, daß der Kohlenstoff-Gehalt in einem nachgeschalteten Reinigerbad erst dann überprüft wird, wenn der Kohlenstoff-Gehalt in einem vorgeschalteten Reinigerbad einen bestimmten Grenzwert erreicht.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens kann es erwünscht sein, sowohl anorganisch gebundenen

Kohlenstoff als auch organisch gebundenen Kohlenstoff (TOC) zu erfassen. Dies ist beispielsweise der Fall, wenn zur Bestimmung des Kohlenstoffgehalts die Probe verbrannt wird. Hierbei wird auch gelöstes CO_2 oder in Form von Carbonaten vorliegender Kohlenstoff erfaßt, falls die Carbonate bei der gewählten Verbrennungstemperatur CO_2 abspalten. Soll in diesem Fall der anorganisch gebundene Kohlenstoff nicht mit erfaßt werden, kann er dadurch entfernt werden, daß man die Probe ansäuert und das gebildete CO_2 mit einem Gas wie beispielsweise Luft oder Stickstoff ausbläst. Dies kann erwünscht sein, wenn man speziell nur die "Fettbelastung" des Reinigerbades bestimmen will. Bei der Bestimmung des in Form lipophiler Stoffe vorliegenden Kohlenstoff-Gehalts nach der vorstehend beschriebenen Extraktionsmethode wird anorganisch gebundener Kohlenstoff automatisch nicht mit erfaßt.

Phenomen ist es möglich, flüchtige organische Verbindungen vor der Ausführung des Teilschritts d) durch Ausblasen mit einem Gas wie beispielsweise Luft oder Stickstoff aus der Probe zu entfernen. Beispielsweise können hierdurch flüchtige Lösungsmittel vor der Kohlenstoff-Bestimmung entfernt werden.

Vorzugsweise wird das erfindungsgemäße Verfahren so durchgeführt, daß sich die verwendete Meßeinrichtung selbst kontrolliert und erforderlichenfalls nachkalibriert. Hierzu kann vorgesehen werden, daß man nach einem vorgegebenen Zeitintervall oder nach einer vorgegebenen Anzahl von Bestimmungen oder aufgrund einer externen Anforderung durch Kontrollmessungen einer oder mehrerer Standardlösungen die Funktionsfähigkeit der verwendeten Meßeinrichtung überprüft. Zur Überprüfung wird eine Standardlösung mit bekannten Gehalten an anorganisch und/oder organisch gebundenem Kohlenstoff vermessen. Diese Überprüfung ist am realitätsnächsten, wenn man als Standardlösung eine Standardreinigungslösung einsetzt, deren Zusammensetzung der zu überprüfenden Reinigungslösung möglichst nahekommt. Standard-Lösungen, die keine Reinigungslösungen darstellen, können jedoch ebenfalls zur Überprüfung und/oder Kalibrierung herangezogen werden.

Ermittelt die Meßeinrichtung bei einer Kontrollmessung einer Standardlösung einen Kohlenstoff-Gehalt, der um einen vorzugebenden Mindestbetrag vom Sollgehalt abweicht, gibt die Meßeinrichtung lokal oder vorzugsweise an einem entfernten Ort eine Alarmmeldung aus. Dabei kann die Alarmmeldung durch einen vom Steuerprogramm der Meßeinrichtung oder dem übergeordneten Prozeßleitsystem ausgewählten Vorschlag zum Eingreifen enthalten.

Im erfindungsgemäßen Verfahren kann auch vorgesehen werden, daß man durch Kontrollmessung einer oder mehrerer Standardlösungen die Funktionsfähigkeit der verwendeten Meßeinrichtung überprüft, wenn die Ergebnisse zweier aufeinander folgender Messungen um einen vorgegebenen Betrag differieren. Hierdurch kann unterschieden werden, ob festgestellte Abweichungen im Kohlenstoff-Gehalt der Reinigungslösung real sind und Badpflegemaßnahmen erfordern oder ob sie durch einen Fehler im Meßsystem vorge täuscht werden.

Je nach Ergebnis der Überprüfung der verwendeten Meßeinrichtung kann man die zwischen der aktuellen und der vorhergehenden Kontrollmessung erfolgten Bestimmungen des Gehalts an anorganisch und/oder organisch gebundenem Kohlenstoff mit einem Statuskennzeichen versehen, das die Zuverlässigkeit dieser Bestimmungen kennzeichnet. Haben beispielsweise aufeinander folgende Kontrollmessungen zur Überprüfung der verwendeten Meßeinrichtung ergeben, daß diese korrekt arbeitet, können die Bestimmungen des Kohlenstoff-Gehalts mit einem Statuskennzeichen "in Ordnung" versehen werden. Differieren die Ergebnisse der Kontroll-

messungen um einen vorgegebenen Mindestbetrag, können beispielsweise die zwischenzeitlich erfolgten Bestimmungen mit dem Statuskennzeichen "zweifelhaft" versehen werden.

Weiterhin kann vorgesehen werden, daß man je nach Ergebnis der Überprüfung der verwendeten Meßeinrichtung mit der automatischen Bestimmung des Gehalts an anorganisch und/oder organisch gebundenem Kohlenstoff fortfährt und/oder eine oder mehrere der folgenden Aktionen durchführt: Analyse festgestellter Abweichungen, Korrektur der Meßeinrichtung, Beenden der Bestimmung des Kohlenstoff-Gehalts, Senden einer Statusmeldung oder eines Alarmsignals an ein übergeordnetes Prozeßleitsystem oder eine Überwachungseinrichtung, also an einen entfernten Ort. Die Meßeinrichtung kann also, falls erwünscht, nach vorgegebenen Kriterien selbst entscheiden, ob sie soweit funktionsfähig ist, daß mit den Kohlenstoff-Bestimmungen fortgefahren werden kann, oder ob Abweichungen festgestellt werden, die ein manuelles Eingreifen erforderlich machen.

Vorzugsweise ist das im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzte Meßsystem so ausgelegt, daß es die Füllstände und/oder den Verbrauch der verwendeten Standard- und Testlösungen sowie cvtl. Hilfslösungen automatisch überwacht und bei Unterschreiten eines vorgegebenen Mindestfüllstandes eine Warnmeldung ausgibt. Hierdurch kann vermieden werden, daß die Meßeinrichtung dadurch funktionsunfähig wird, daß ihr die erforderlichen Lösungen fehlen. Die Überwachung der Füllstände kann mit bekannten Methoden erfolgen. Beispielsweise können die Gefäße mit den Lösungen auf einer Waage stehen, die das jeweilige Gewicht der Lösungen registriert. Oder man setzt einen Schwimmer ein. Alternativ kann ein Mindestfüllstand durch eine Leitfähigkeitselektrode überprüft werden, die in das Gefäß mit der Lösung eintaucht. Die von der Meßeinrichtung auszugebende Warnmeldung wird vorzugsweise an den entfernten Ort übertragen, so daß von dort aus die entsprechenden Maßnahmen eingeleitet werden können. Generell ist in dem erfindungsgemäßen Verfahren vorzugsweise vorgesehen, daß man die Ergebnisse der Bestimmungen und/oder der Kontrollmessungen und/oder der Kalibrierungen und/oder die Statussignale kontinuierlich oder in vorgegebenen Zeitabständen und/oder auf Anforderung an einen entfernten Ort überträgt. Hierdurch ist Kontrollpersonal, das sich nicht am Ort des Reinigerbades befinden muß, laufend über dessen aktuellen Gehalt an anorganisch und/oder organisch gebundenem Kohlenstoff und somit über die aktuelle Fett- und Ölbelastung informiert. Je nach Ergebnis der Bestimmungen und der Kontrollmessungen können entweder automatisch über ein Prozeßleitsystem oder durch manuelles Eingreifen erforderliche Korrekturmaßnahmen getroffen werden.

Die einfachste Korrekturmaßnahme besteht darin, daß man bei Überschreiten eines vorgegebenen Höchstwertes an anorganisch und/oder organisch gebundenem Kohlenstoff oder auf externe Anforderung eine Einrichtung aktiviert, die eine oder mehrere Ergänzungskomponenten (Lösung oder Pulver) in das Reinigungsbad dosiert. Dies kann beispielsweise derart automatisiert erfolgen, daß je nach ermitteltem Kohlenstoff-Gehalt eine bestimmte Menge Ergänzungslösung oder Ergänzungspulver dem Reinigungsbad zugeführt wird. Hierbei können die Größe der Zugabeportionen selbst oder bei fest vorgegebenen Zugabeportionen die Zeitintervalle zwischen den einzelnen Zugaben variiert werden. Dies kann beispielsweise über Dosierpumpen oder auch gewichtsgesteuert erfolgen. Im erfindungsgemäßen Verfahren ist also zum einen vorgesehen, daß bei bestimmten Abweichungen vom Sollwert (insbesondere, wenn durch die Kon-

trollmessungen die Funktionsfähigkeit der Meßeinrichtung feststeht) eine bestimmte Menge Ergänzungskomponente in das Reinigungsbad nachdosiert wird. Daneben kann vorgesehen werden, daß diese Maßnahmen zur Badergänzung dann durchgeführt werden, wenn eine vorgegebene Mindeständerung des Kohlenstoff-Gehalts festgestellt worden ist. Weiterhin kann dieses Nachdosieren jedoch auch aufgrund einer externen Anforderung, beispielsweise von einem entfernten Ort aus, unabhängig von dem aktuellen Kohlenstoff-Gehalt vorgenommen werden. Durch das Nachdosieren beispielsweise von Tensiden erhöht sich der Kohlenstoff-Gehalt der Reinigungslösung. Bei der nächsten Bestimmung des Kohlenstoff-Gehalts muß dies entsprechend berücksichtigt werden, was automatisch erfolgen kann. Durch eine Tensidzugabe erhöht sich das Öl- und Fettragevermögen des Reinigerbades. Entsprechend muß der tolerierbare Maximalwert der Kohlenstoff-Belastung angehoben werden, bei dessen Überschreiten die nächste Badpflegemaßnahme eingeleitet wird. Dies kann in dem Steuerprogramm automatisch vorgesehen werden.

Anstelle einer Nachdosierung von Badkomponenten wie beispielsweise Tensiden oder beim Überschreiten eines vorgegebenen Höchstgehalts an anorganisch und/oder organisch gebundenem Kohlenstoff können Badpflegemaßnahmen eingeleitet werden, die den Gehalt der Reinigungslösung an anorganisch und/oder organischen gebundenem Kohlenstoff verringern. Derartige Badpflegemaßnahmen haben insbesondere das Ziel, den Fett- und Ölgehalt der Reinigungslösung zu verringern. Im einfachsten Falle kann dies dadurch erfolgen, daß die Reinigungslösung ganz oder teilweise abgelassen und durch frische Reinigungslösung ersetzt wird. Ökonomischer ist es jedoch, Öle und Fette aus der Reinigungslösung durch im Stand der Technik bekannte Maßnahmen wie Abscheiden durch einen Separator oder Abtrennen durch Membranfiltration zu entfernen. Da bei diesen Verfahren auch Tenside zumindest teilweise ausgetragen werden, muß die Reinigungslösung entsprechend ergänzt werden. Auch das Einleiten dieser Maßnahmen kann nicht nur vom absoluten Kohlenstoff-Gehalt der Reinigerlösung abhängig gemacht werden, sondern von einer vorgegebenen Änderung des Kohlenstoff-Gehalts.

Selbstverständlich setzt das erfindungsgemäße Verfahren voraus, daß man die entsprechende Einrichtung zur Verfügung stellt. Diese enthält eine Steuerung, beispielsweise eine Rechnersteuerung, die zeit- und/oder ereignisabhängig den Meßverlauf steuert. Sie muß weiterhin die erforderlichen Gefäße für Lösungen, Rohrleitungen, Ventile, Dosier- und Meßeinrichtungen etc. zur Steuerung und Messung der Probenströme enthalten. Die Materialien sollen dem Verwendungszweck angepaßt sein, beispielsweise aus Edelstahl und/oder aus Kunststoff bestehen. Die Steuerelektronik der Meßeinrichtung sollte eine entsprechende input-output-Schnittstelle aufweisen, um mit einem entfernten Ort kommunizieren zu können.

Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht es, zum einen den Kohlenstoff-Gehalt von Reinigungsbädern vor Ort zu überprüfen und ohne manuellen Eingriff vorgegebene Korrekturmaßnahmen einzuleiten. Hierdurch wird die Prozeßsicherheit erhöht und ein konstant zuverlässiges Reinigungsergebnis erzielt. Abweichungen von den Sollwerten können frühzeitig erkannt und automatisch oder manuell korrigiert werden, bevor das Reinigungsergebnis verschlechtert wird. Zum anderen werden die Meßdaten vorzugsweise an einen entfernten Ort übertragen, so daß Bediennungs- oder Aufsichtspersonal auch dann laufend über den Zustand des Reinigungsbades informiert ist, wenn es sich nicht in dessen unmittelbarer Nähe befindet. Der Personalaufwand für Kontrolle und Steuerung des Reinigungsbades

kann hierdurch beträchtlich reduziert werden. Durch die Dokumentation der im erfindungsgemäßen Verfahren erhobenen Daten wird den Anforderungen einer modernen Qualitätssicherung Rechnung getragen. Der Chemikalienverbrauch kann dokumentiert und optimiert werden.

Patentansprüche

1. Verfahren zur automatischen Bestimmung des Gehalts einer wäßrigen Reinigungslösung an anorganisch und/oder organisch gebundenem Kohlenstoff, wobei man programmgesteuert
 - a) aus der wäßrigen Reinigungslösung eine Probe mit einem vorgegebenen Volumen zieht,
 - b) erwünschtenfalls die Probe von Feststoffen befreit und/oder homogenisiert,
 - c) erwünschtenfalls die Probe in einem vorgegebenen oder als Ergebnis einer Vorbestimmung ermittelten Verhältnis mit Wasser verdünnt,
 - d) den anorganisch und/oder organisch gebundenen Kohlenstoff mit an sich bekannten Verfahren bestimmt,
 - e) das Ergebnis der Bestimmung an einen entfernten Ort überträgt und ausgibt und/oder auf einem Datenträger speichert und/oder als Basis für weitere Berechnungen heranzieht.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man im Teilschritt d) anorganisch und/oder organisch gebundenen Kohlenstoff dadurch bestimmt, daß man den Kohlenstoff der Probe in CO_2 überführt und das gebildete CO_2 quantitativ bestimmt.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man im Teilschritt d) das CO_2 quantitativ bestimmt, indem man es in einer Absorberlösung oder an einem festen Absorber absorbiert und mindestens eine der folgenden Größen mißt: Änderung der elektrischen Leitfähigkeit, Restalkalität, Gewichtszunahme.
4. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man im Teilschritt d) das CO_2 durch Messung der Infrarotabsorption quantitativ bestimmt.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß man die Messung der Infrarotabsorption bei einer Wellenlänge von $4,26 \mu\text{m}$ entsprechend einer Wellenzahl von 2349 cm^{-1} durchführt.
6. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß man zur Messung der Infrarotabsorption ein nichtdispersives Photometer einsetzt.
7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man im Teilschritt d) den in Form lipophiler Stoffe vorliegenden organisch gebundenen Kohlenstoff bestimmt, indem man die lipophilen Stoffe in ein mit Wasser nicht in jedem Verhältnis mischbares organisches Lösungsmittel extrahiert und sie gravimetrisch nach Abdampfen des Lösungsmittels oder über Infrarotabsorption der lipophilen Stoffe im Extrakt photometrisch bestimmt.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß man die Infrarotabsorption der lipophilen Stoffe im Extrakt bei einer charakteristischen Schwingungsfrequenz der CH_2 -Gruppe mißt.
9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man die Teilschritte a) bis e) nach einem vorgegebenen Zeitintervall wiederholt.
10. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man die Teilschritte a) bis e) nach um so kürzeren Zeitintervallen wiederholt, je stärker sich die Ergebnisse zweier auf-

einanderfolgender Bestimmungen unterscheiden.

11. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man die Teilschritte a) bis c) aufgrund einer externen Anforderung ausführt.

12. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß man zur Bestimmung des Gehalts an organisch gebundenem Kohlenstoff vor dem Teilschritt d) anorganisch gebundenen Kohlenstoff aus der Probe entfernt, indem man die Probe ansäuert und das gebildete CO_2 mit einem Gas ausbläst.

13. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß man vor dem Teilschritt d) flüchtige organische Verbindungen durch Ausblasen mit einem Gas aus der Probe entfernt.

14. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß man nach einem vorgegebenen Zeitintervall oder nach einer vorgegebenen Anzahl von Bestimmungen oder aufgrund einer externen Anforderung durch Kontrollmessung einer oder mehrerer Standardlösungen die Funktionsfähigkeit der verwendeten Meßeinrichtung überprüft.

15. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß man durch Kontrollmessung einer oder mehrerer Standardlösungen die Funktionsfähigkeit der verwendeten Meßeinrichtung überprüft, wenn die Ergebnisse zweier aufeinanderfolgender Messungen um einen vorgegebenen Betrag differieren.

16. Verfahren nach einem oder beiden der Ansprüche 14 und 15, dadurch gekennzeichnet, daß man je nach Ergebnis der Überprüfung der verwendeten Meßeinrichtung die zwischen der aktuellen und der vorhergehenden Kontrollmessung erfolgten Bestimmungen des Gehaltes an anorganisch und/oder organisch gebundenem Kohlenstoff mit einem Statuskennzeichen versieht, das die Zuverlässigkeit dieser Bestimmungen des Gehaltes an anorganisch und/oder organisch gebundenem Kohlenstoff kennzeichnet.

17. Verfahren nach einem oder beiden der Ansprüche 14 und 15, dadurch gekennzeichnet, daß man je nach Ergebnis der Überprüfung der verwendeten Meßeinrichtung mit der automatischen Bestimmung des Gehaltes an anorganisch und/oder organisch gebundenem Kohlenstoff fortfährt und/oder eine oder mehrere der folgenden Aktionen durchführt: Analyse festgestellter Abweichungen, Korrektur der Meßeinrichtung, Beenden der Bestimmungen des Gehaltes an anorganisch und/oder organisch gebundenem Kohlenstoff, Senden einer Statusmeldung oder eines Alarmsignals an ein übergeordnetes Prozeßleitsystem oder an eine Überwachungseinrichtung.

18. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß man die Füllstände und/oder den Verbrauch der verwendeten Lösungen automatisch überwacht und bei Unterschreiten eines vorgegebenen Mindestfüllstandes eine Warnmeldung ausgibt.

19. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß man die Ergebnisse der Bestimmungen und/oder der Kontrollmessungen und/oder der Kalibrierungen und/oder die Statussignale kontinuierlich oder in vorgegebenen Zeitabständen und/oder auf Anforderung an einen von dem Ort der Bestimmung unterschiedlichen Ort überträgt.

20. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche

che 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß man bei
Überschreiten eines vorgegebenen Höchstwertes oder
bei einer vorgegebenen Änderung des Gehaltes an an-
organisch und/oder organisch gebundenem Kohlen-
stoff oder auf Anforderung eine Einrichtung aktiviert, 5
die eine oder mehrere Ergänzungskomponenten in die
Reinigungslösung dosiert.

21. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprü-
che 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß man bei
Überschreiten eines vorgegebenen Höchstwertes oder 10
bei einer vorgesehenen Änderung des Gehaltes an an-
organisch und/oder organisch gebundenem Kohlen-
stoff Badpflegemaßnahmen einleitet, die den Gehalt
der Reinigungslösung an anorganisch und/oder orga-
nisch gebundenem Kohlenstoff verringern. 15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

**Automatically monitoring and controlling of the carbon
content in aqueous cleaning solutions**

5 This invention relates to a method of automatically monitoring and controlling purifying baths wherein the content of inorganic carbon (IC) or total organic carbon (TOC) or the sum thereof (total carbon TC) in the aqueous purifying solution is determined as measurement- and control parameters. The method is conceived in particular for commercial purifying ~~baths in the metal-processing industry and, for example, in automobile construction.~~ It
10 permits, for example, automatic monitoring of the loading of the purifying bath, in particular with fats and oils, characterised by the parameter TOC, and if necessary the supplementation of the purifying bath or the initiation of other bath treatment measures automatically or in response to an external request. The method has been conceived in particular such that the analysis results are transmitted to a location remote from the purifying bath. Furthermore, it
15 is possible to intervene in the automatic measurement process or initiate the refilling or other bath treatment measures from a location remote from the purifying bath. The "location remote from the purifying bath" may be situated in a superordinate process control system, in a control center of the plant in which the purifying bath is situated, or also at a location outside the plant.

20 The purification of metal components prior to further processing thereof constitutes a routine task in the metal-processing industry. The metal components may be contaminated, for example, with temporary coatings which have dissolved away or leached out, pigment dirt, dust, metal rubbings, corrosion protection oils, jointing materials such as adhesive residues,
25 cooling lubricants or deformation agents. Prior to the further processing, in particular prior to a corrosion protection treatment or coating (for example phosphation, chromatization, anodization, reaction with complex fluorides, organic coating etc) or prior to lacquering, these impurities must be removed by means of a suitable purifying solution. Spraying, dipping or combined processes may be used for this purpose.

30 Industrial purifiers in the metal-processing industry are generally alkaline (pH above 7, for example 9 to 12), but may also be acidic. The basic constituents of alkaline purifiers are alkalis (alkali hydroxides, -carbonates, -silicates, -phosphates, -borates) as well as non-ionic and/or anionic surfactants. As additional auxiliary components, the purifiers frequently

and/or anionic surfactants. As additional auxiliary components, the purifiers frequently contain complex-forming agents (gluconates, polyphosphates, salts of amino acids such as ethylene diamine tetraacetate or nitrilotriacetate, salts of phosphonic acids, such as salts of hydroxyethane diphosphonic acid, phosphono-butane tricarboxylic acid or other phosphonic
5 or phosphonocarboxylic acids), corrosion protection means, such as salts of carboxylic acids having 6 to 12 carbon atoms, alkanolamines and foam inhibitors, such as alkoxylates of alcohols having closed end groups and 6 to 16 carbon atoms in the alkyl group. If the purifying baths contain no anionic surfactants, cationic surfactants may also be used. Acidic purifiers contain acids, such as phosphoric acid or sulfuric acid, in place of the alkalis.

0 As non-ionic surfactants, the purifiers generally contain ethoxylates, propoxylates and/or ethoxylates/propoxylates of alcohols or alkylamines having 6 to 16 carbon atoms in the alkyl group, which may also have closed end groups. Alkylsulfates and alkylsulfonates are widely used as anionic surfactants. Alkylbenzene sulfonates are also encountered, although these are disadvantageous from the environmental standpoint. In particular, cationic
15 alkylammonium compounds containing at least one alkyl group having 8 or more carbon atoms are suitable as cationic surfactants.

As a result of the purifying process, the dirt constituents which have dissolved away from the surfaces accumulate in the purifying solution. Pigment dirt may lead to loading with inorganic carbon. Corrosion protection oils, cooling lubricants or deformation agents, such
0 as drawing grease and/or organic coatings which have dissolved away or leached out or jointing materials, lead to the loading of the purifying solution with total organic carbon. As the majority of this total organic carbon is present in the form of mineral oils, mineral fats, or oils and fats of animal or vegetable origin, it is often referred to in abbreviated form as the "fat loading" of the purifying solution. The majority of such oils and fats are present
25 in emulsified form in the purifying solution. Oils and fats of animal or vegetable origin may, however, be at least partially hydrolysed by an alkaline purifying solution. The hydrolysis products may then also occur in dissolved form in the purifying solution. Having too high a TOC loading of the purifying solution, it is no longer guaranteed that the purifying solution will free the components to be purified of oils and fats to the required extent. Alternatively,
30 the danger exists that oils and fats will be drawn back onto the purified components when

these are removed from the purifying solution. Therefore, it is necessary to maintain the fat loading of the purifying solution below a critical maximum value which may depend upon the further use of the purified components and upon the composition of the purifying solution. In the case of a high fat loading, it is possible to increase the surfactant content of the purifying solution in order to increase the fat dissolving capacity of the purifying solution. Alternatively, bath treatment measures are initiated with the goal of reducing the fat loading of the purifying solution. This is any case necessary at a predetermined maximum limit of the fat loading. In the simplest case, the purifying solution is entirely or partially discarded and replaced or supplemented with fresh purifying solution. However, on account of the waste water thereby produced and due to the need for fresh water, it is endeavoured to separate fats and oils from the purifying solution and to continue to use the purifying solution, optionally supplemented with active ingredients. Suitable devices for this purpose, such as separators or membrane filtration apparatus, are known in the art.

Previously, the purifying efficiency of a purifying solution was conventionally assessed visually on the basis of the purification result. The plant operating personnel assess the purifying efficiency and implement the required measures, such as bath supplementation or bath renewal. This currently customary method requires that operating personnel remain in the vicinity of the purifying bath at the required monitoring times. The shorter the desired monitoring interval, the greater the demands upon the operating personnel for the visual assessment.

By way of contrast, an object of the present invention is to implement and document the monitoring of purifying baths by determining the content of inorganic carbon and/or total organic carbon in an automated manner such that at least the results of the analysis are stored on a data carrier and/or output. Preferably, the measuring device used is to be self-checking and self-calibrating and, in the case of a malfunction, is to transmit an alarm signal to a remote location. Furthermore, it is preferably to be possible to check the functioning capability of the measuring device and the measurement results from a remote location. Furthermore, it is to be possible to intervene in the measurement process and the bath treatment measures from a remote location. By virtue of the desired remote monitoring, the

outlay in terms of personnel for the bath monitoring and bath control of the purifying baths is to be reduced.

This object is achieved by a method for automatically determining the content of inorganic carbon and/or total organic carbon in an aqueous purifying solution wherein, in a program-controlled manner:

5

- (a) a sample of a predetermined volume is taken from the aqueous purifying solution;
- (b) if desired, the sample is freed of solids and/or homogenized;
- (c) if desired, the sample is diluted with water in a ratio which has been preset or is determined as a result of a preliminary analysis;
- 0 (d) the inorganic carbon and/or total organic carbon is analysed using known methods; and
- (e) the result of the analysis is transmitted to a remote location and output and/or stored on a data carrier and/or used as the basis of further calculations.

15

The sample volume taken in (a) may be permanently programmed into the control section of the measuring device to be used for the method. Preferably the size of the sample volume may be changed from a remote location. Additionally, the control program may be designed such that it makes the sample volume to be used dependent upon the result of a previous measurement and/or automatically dilutes the sample to a desired measurement range. For example, the sample volume may be selected to be the greater, the lower the fat loading of the purifying bath. The accuracy of the analysis may thus be optimized.

0

25

Where the method according to the present invention refers to a "remote location", this is to be understood as a location situated not in direct contact, or at least not in visual contact, with the purifying bath. The remote location may for example be a central process control system which, as part of a total process for the surface treatment of the metal components, monitors and controls the purifying bath as a subsidiary task. The "remote location" may also be an observation control center from which the overall process is monitored and controlled and which is situated for example in a different room to the purifying bath. The "remote location" may also, however, consist of a location outside the plant in which the purifying bath is situated. In this way, it is possible for specialists present outside the plant

in which the purifying bath is situated to check and control the purifying bath. As a result, the presence of specialist personnel at the location of the purifying bath is less frequently necessary.

5 Suitable data lines via which the analysis results and control commands may be transmitted are available in the prior art.

10 Between the taking of the sample and the actual measurement it may be desirable to free the sample of solids in the optional step (b). This is unnecessary in the case of a purifying bath having only a low solids loading. However, too high a solids content of the purifying bath may lead to obstruction of valves of the measuring device. Therefore it is advisable to remove solids from the sample. This may take place automatically by filtration or also by the use of a cyclone or centrifuge. It is advisable to homogenize the sample, for example by vigorous stirring. This leads to a uniform and fine distribution of the organic impurities possibly present in the form of coarse oil or fat droplets.

15 If necessary, in (c), the sample is diluted using water in a specified ratio. This ratio may be fixed, but modifiable from a remote location. However, the dilution ratio may also be made dependent upon the result of a previous analysis of the content of inorganic carbon and/or total organic carbon. This ensures that the carbon content of the sample solution is in a range which permits optimal analysis using the selected method.

20 In (d), the inorganic carbon and/or total organic carbon may be analysed, for example by converting it into CO_2 and quantitatively determining the formed CO_2 .

25 The conversion of the carbon into CO_2 by oxidation may be effected, for example, by combustion at an elevated temperature in the gas phase. The elevated temperature during the combustion is preferably greater than about 600°C , for example is about 680°C . Preferably, the combustion is carried out using air or oxygen gas in a reaction pipe aided by a catalyst. Suitable catalysts are, for example, noble metal oxides or other metal oxides, such as vanadates, vanadium oxides, chromium-, manganese- or iron oxides. Platinum or palladium deposited on aluminum oxide may also be used as catalyst. This process directly

provides a CO₂-containing combustion gas whose CO₂ content may be determined as described in the following.

As an alternative to combustion in the gas phase, the conversion of the carbon into CO₂ may also be effected by means of wet chemistry. Here, the carbon of the sample is oxidized
5 using a strong chemical oxidant, such as hydrogen peroxide or peroxodisulfate. If desired, this wet-chemical oxidation reaction may be accelerated with the aid of a catalyst of the type referred to in the foregoing and/or with UV-radiation. In this case, it is preferable to expel the formed CO₂ with a gas flow from the, if necessary acidified, sample for quantitative determination thereof. Carbon found in the form of carbonates or CO₂ may likewise be
10 detected.

Irrespective of the method by which gaseous CO₂ has been generated, it may be quantitatively determined in accordance with one of the following methods. When the quantity of the sample is known, the content of inorganic carbon and/or total organic carbon in the purifying solution may be calculated therefrom. Alternatively, using a predetermined
15 conversion factor, the result of the analysis may be given in the form of fat loading per liter of purifying bath if inorganic carbon is not present or has previously been removed.

Different methods known in the prior art may be used to determine the CO₂ content of the obtained gas flow. For example, the gases may be passed through an absorber solution and, for example, the increase in weight of the absorber solution may be measured. For example,
20 an aqueous solution of potassium hydroxide which absorbs CO₂ with the formation of potassium carbonate is suitable for this purpose. As an alternative to determining the increase in weight, it is possible to determine the change in the electrical conductivity of the absorption solution or residual alkalinity thereof following the absorption of the CO₂.

The formed CO₂ may be absorbed by a suitable solid whose increase in weight is measured.
5 For example, soda asbestos, is suitable for this purpose. Naturally, it is necessary to replace both an absorber solution and a solid absorber when they are exhausted and are no longer able to bind CO₂.

However, for an automatically operating process it is simpler to quantitatively determine the CO₂ content of the gas by measuring the infrared absorption. The determination of the infrared absorption may take place, for example, at a wavelength of 4.26 μm corresponding to a wave number of 2349 cm^{-1} . Devices capable of performing the combustion of the sample and the measurement of the infrared absorption are known in the prior art. The TOC system of the company Shimadzu is mentioned as an example.

For the photometric analysis of the CO₂ content of the combustion gas and the gas expelled from the sample, it is possible to use not only dispersively operating infrared spectrometers, but also non-dispersive photometers. These are also known as "NDIR devices". Such a device is described, for example, in DE-A-4405881.

In this analysis method, the proportion of carbon deriving from deliberately added active ingredients in the purifying solution is also detected. Surfactants, organic corrosion inhibitors and organic complex-forming agents are mentioned as examples. However, the content thereof in the purifying solution is known within specific fluctuation limits or may be separately determined. The proportion of total organic carbon deriving from these active ingredients may thus be subtracted from the result of the analysis. The proportion deriving from the entered impurities is then obtained. In practice, it is not essential in this case for the proportion of carbon present in the form of active ingredients to be taken into account in the carbon analysis. Rather, it is often sufficient to fix an upper limit of the carbon content of the purifying solution which itself takes into account the active ingredient content. By means of the carbon analysis, it is then ascertained whether the carbon loading is below or above this maximum limit.

The proportion of total organic carbon present in the form of lipophilic substances may alternatively be determined such that the lipophilic substances are extracted into an organic solvent not miscible in all proportions with water. When the solvent has evaporated off, the lipophilic substances remain and may be gravimetrically analysed. Preferably, however, the infrared absorption of the lipophilic substances in the extract is photometrically analysed. Halogenated hydrocarbons may be used in particular as organic solvent not miscible in all proportions with water. A preferred example is 1,1,2-trichlorotrifluoroethane. This analysis

method is based on DIN 38409, part 17, but, in contrast to this method, the proportion of lipophilic substances in the sample is analysed not gravimetrically following the evaporation of the organic solvent, but photometrically in the organic solvent. The quantitative analysis is preferably performed as in DIN 38409, part 18, by measuring the infrared absorption of the lipophilic substances in the extract at a characteristic vibrational frequency of the CH_2 group. Here, it is advisable for an organic solvent which itself contains no CH_2 groups to be used for the extraction. The infrared absorption band at $3.42 \mu\text{m}$ (2924 cm^{-1}), for example, may be used for this photometric analysis. All the organic substances which contain CH_2 groups and may be extracted into the organic solvent are now detected. In part, these are also the surfactants in the purifying solution. If this surfactant constituent is not to be detected, it may be separately determined by an alternative method and subtracted from the total result. If necessary, the distribution coefficient of the surfactants between the purifying solution and the organic solvent not miscible in all proportions with water must be previously determined. In practice, however, it may be sufficient to fix a maximum value of the permissible loading of the purifying solution with lipophilic substances which additionally takes into account the surfactant constituent. If this maximum value is exceeded, bath treatment measures are to be initiated.

As part of this method, it is advisable to calibrate infrared spectrometers using a known quantity of a lipophilic substance. A solution of 400 to 500 mg methylpalmitate in 100 ml 1,1,2-trichlorotrifluoroethane may be used, for example, as calibrating solution. This calibrating solution is likewise used to monitor the functioning of the IR-photometer.

In this case, it is preferable to proceed by firstly adding a phosphoric acid magnesium sulfate solution to the sample of the purifying solution. This solution is prepared by dissolving 220 g crystalline magnesium sulfate and 125 ml 85 wt. % phosphoric acid in deionised water and supplementing this solution with deionised water to 1000 g. The sample solution is mixed with about 20 ml of the phosphoric acid magnesium sulfate solution. Then, 50 ml of the organic solvent not miscible in all proportions with water, preferably 1,1,2-trichlorotrifluoroethane, is added. The aqueous and organic phases are mixed, a phase separation is performed, and the organic phase is isolated. Preferably this organic phase is again washed with the phosphoric acid magnesium sulfate solution, the phase separation is

again performed and the organic phase is drawn off. This is transferred into a measuring
cuvette and the infrared absorption is measured at a vibrational band of the CH_2 group. A
suitable measuring cuvette consists, for example, of a quartz glass cuvette having a coating
thickness of 1 mm. By comparison with the calibration curve, which also contains the blind
5 value of the photometer, it is possible to determine the content of lipophilic substances in the
sample on the basis of the infrared absorption.

Irrespective of the type of analysis method selected, the result of the analysis is then output
and/or stored on a data carrier (e). Here, the data carrier may be situated at the analysis
location or in a remote computer unit. "Output of the result of the analysis" is to be
0 understood in that the result is either forwarded to a superordinate process control system or
is displayed on a screen or printed out so as to be intelligible to a human. The location at
which the result is displayed or output may correspond to the "remote location" indicated
above. It is preferable for the results of the individual analyses to be stored on a data carrier
at least for a predetermined time interval to enable them to be evaluated subsequently, for
15 example in the form of a quality assurance check. However, the results of the carbon
analyses need not be directly output as such or stored on data carriers. Rather, they may
also be used directly as the basis of further calculations, the results of these further
calculations being displayed or stored. For example, in place of the instantaneous carbon
content, it is also possible to display the trend of the values and/or the relative change
20 therein. Alternatively, the instantaneous carbon contents may be converted into "% of the
maximum content".

In the simplest case, the method according to the present invention operates such that (a) to
(e) are repeated after a predetermined time interval. The predetermined time interval will
depend upon the requirements of the operator of the purifying bath and may comprise any
25 desired time interval from a few minutes to several days. For quality assurance, it is
preferable for the predetermined time intervals to range, for example, between 5 minutes and
2 hours. For example, a measurement may be performed every 15 minutes.

However, the method according to the present invention may also be implemented in a such
manner that (a) to (e) are repeated after time intervals which are the shorter, the greater the

difference between the results of two consecutive analyses. The control system for the method according to the present invention may thus itself decide whether the time intervals between the individual analyses are to be reduced or increased. Naturally, the instruction as to which time intervals are to be selected in the case of which differences between consecutive analyses must be preset in the control system. It may also be provided that the measurement intervals are coupled to the results of the measurement of other contents. For example, the time intervals at which the inorganic carbon or total organic carbon in the purifying solution is measured may be made dependent upon the results of a measurement of the surfactant content. Naturally, it is also possible externally to preset variable measurement intervals correlated, for example, with the material throughput through the purifying bath and/or with the known average contamination of the material to be purified.

Furthermore, the method according to the present invention may be implemented in such a manner that (a) to (e) are performed at a desired time in response to an external request. In this way, for example, immediate monitoring of the carbon content of the purifying bath may be carried out if quality problems are ascertained in following process steps. The carbon measurement may thus take place in a time-controlled manner (at fixed time intervals) or in an event-controlled manner (upon the ascertainment of changes or in response to external requests).

The present sampling and measuring system is preferably designed such that a central measuring unit may be supplied with samples from different purifying baths. In the relevant industrial sector, it is customary to purify metal components in a plurality of purifying baths arranged in series. By means of sample lines leading to the individual purifying baths, the carbon contents of the respective purifying solutions may be analysed consecutively using one single measuring unit. The measurement sequence of the individual baths may be preset externally. Here, different measurement intervals may be provided for the individual purifying baths so that, for example, one particular purifying bath is checked more frequently than another. Furthermore, it may be provided that the carbon content in a downstream purifying bath is not checked until the carbon content in an upstream purifying bath reaches a specified limit value.

In the implementation of the method according to the present invention, it may be desirable to detect both inorganic carbon and total organic carbon (TOC). This is the case, for example, when the sample is combusted for the analysis of the carbon content. Here, dissolved CO₂ or carbon in the form of carbonates is additionally detected if CO₂ splits off from the carbonates at the selected combustion temperature. If in this case the inorganic carbon is not to be additionally measured, it may be removed in that the sample may be acidified and the formed CO₂ is purged with a gas, such as air or nitrogen. This may be desirable if in a particular case only the "fat loading" of the purifying bath is to be determined. When the carbon content present in the form of lipophilic substances is determined in accordance with the above-described extraction method, inorganic carbon is automatically not detected.

It is also possible for volatile organic compounds to be eliminated from the sample prior to the implementation of (d) by expulsion with a gas, such as air or nitrogen. For example, volatile solvents may be eliminated in this way prior to the carbon analysis.

Preferably the method according to the present invention is implemented in such manner that the measuring device used is self-monitoring and if necessary self-calibrating. For this purpose, it may be provided that, after a predetermined time interval or after a predetermined number of analyses or in response to an external request, the functioning capability of the measuring device used is checked by control measurements of one or more standard solutions. The check is carried out by measuring a standard solution containing known contents of inorganic carbon and/or total organic carbon. This check is most realistic if a standard purifying solution whose composition is as close as possible to that of the purifying solution to be checked is used as standard solution. Standard solutions which do not constitute purifying solutions may likewise be used, however, for checking and/or calibration purposes.

If, during a control measurement of a standard solution, the measuring device determines a carbon content which differs from the nominal content by a minimum amount to be predetermined, the measuring device emits an alarm signal either locally or preferably at a

remote location. The alarm signal may contain an intervention proposal selected by the control program of the measuring device or by the superordinate process control system.

5 In the method according to the present invention, it may also be provided that the functioning capability of the measuring device used is checked by a control measurement of one or more standard solutions if the results of two consecutive measurements differ by a predetermined amount. In this way, it is possible to distinguish whether established deviations in the carbon content of the purifying solution are real and necessitate bath treatment measures or whether they have been simulated by a fault in the measuring system.

10 Depending upon the result of the check on the measuring device used, the analyses of the content of inorganic carbon and/or total organic carbon performed between the current and the previous control measurement may be provided with a status characteristic indicating the reliability of these analyses. If, for example, consecutive control measurements for checking the measuring device used have shown that it is operating correctly, the analyses of the carbon content may be provided with a status characteristic "OK". If the results of the
15 control measurements differ by a predetermined minimum amount, the intervening analyses may be provided, for example, with the status characteristic "doubtful".

It may additionally be provided that, depending upon the result of the check on the measuring device used, the automatic analysis of the content of inorganic carbon and/or total organic carbon is continued and/or one or more of the following actions is performed: analysis of
20 established deviations, correction of the measuring device, termination of the analysis of the carbon content, transmission of a status signal or an alarm signal to a superordinate process control system or monitoring device, thus to a remote location. If desired, the measuring device may thus itself decide in accordance with preset criteria whether it is sufficiently capable of functioning so as to allow the carbon analyses to continue or whether deviations
25 necessitating manual intervention are ascertained.

Preferably, the measuring system employed in the method according to the present invention is designed such that it automatically monitors the levels and/or consumption of the standard and test solutions used, as well as possible auxiliary solutions and upon the undershooting

of a predetermined minimum level emits a warning signal. In this way it is possible to prevent the measuring device from becoming incapable of functioning due to a lack of the required solutions. The monitoring of the levels may take place in accordance with known methods. For example, the vessels containing the solutions may be placed on scales recording the particular weight of the solutions. Alternatively a float is inserted. Alternatively, a minimum level may be checked by means of a conductivity electrode submerged in the vessel containing the solution. The warning signal to be emitted by the measuring device is preferably transmitted to the remote location so that the appropriate measures may be initiated from there. In general, in the method according to the present invention it is preferably provided that the results of the analyses and/or of the control measurements and/or of the calibrations and/or the status signals are transmitted to a remote location continuously or at predetermined time intervals and/or upon request. In this way, the monitoring personnel, who are not required to be present at the location of the purifying bath, are kept constantly informed about the bath's instantaneous content of inorganic carbon and/or total organic carbon and thus about the current fat- and oil loading. Depending upon the result of the analyses and control measurements, necessary corrective measures may be adopted either automatically via a process control system or by manual intervention.

The simplest corrective measure consists in that, upon the overshooting of a predetermined maximum value of inorganic carbon and/or total organic carbon or in response to an external request, a device is activated which dispenses one or more supplementary components (solution or powder) into the purifying bath. This may take place, for example, in automated fashion in that, depending upon the determined carbon content, a specified quantity of supplementary solution or supplementary powder is supplied to the purifying bath. Here it is possible to vary the size of the added portion itself or, in the case of fixed added portions, the time interval between the individual additions. This may be effected, for example, via dosing pumps or also in weight-controlled fashion. In the method according to the present invention, it is thus provided, on the one hand, that, in the case of specific deviations from the nominal value (in particular when the functioning capability of the measuring device has been ascertained by the control measurements), a specified quantity of supplementary component is additionally dosed into the purifying bath. Furthermore, it may be provided that these bath supplementing measures are performed when a predetermined minimum

change in the carbon content has been established. Furthermore, however, this additional dosing may also take place in response to an external request, for example from a remote location, independently of the instantaneous carbon content. The additional dosing, for example of surfactants, increases the carbon content of the purifying solution. Upon the next analysis of the carbon content this must be taken into account in an appropriate manner, which may take place automatically. An addition of surfactants increases the oil- and fat-bearing capacity of the purifying bath. Accordingly, it is necessary to increase the tolerable maximum value of the carbon loading, the overshooting of which initiates the next bath treatment measure. This may be provided automatically in the control program.

In place of an additional dosing of bath components, such as surfactants, or upon the overshooting of a predetermined maximum content of inorganic carbon and/or total organic carbon, bath treatment measures may be initiated to reduce the content of inorganic carbon and/or total organic carbon in the purifying solution. Such bath treatment measures have the goal in particular of reducing the fat and oil content of the purifying solution. In the simplest example, this may take place in that the purifying solution is completely or partially discharged and replaced by fresh purifying solution. It is more economical, however, to remove oils and fats from the purifying solution by measures known in the prior art, such as separation by a separator or separation by membrane filtration. As surfactants are also at least partially discharged in these processes, the purifying solution must be supplemented appropriately. The initiation of these measures may also be made dependent not only upon the absolute carbon content of the purifying solution but also upon a predetermined change in the carbon content.

Naturally, the method according to the present invention requires that the appropriate device is available. This contains a control unit, for example a computer control unit, which controls the measurement process in a time- and/or event-dependent manner. It must also comprise the required vessels for solutions, pipelines, valves, dosing- and measuring devices etc. for the control and measurement of the sample flows. The materials are to be adapted to the purpose of use, for example are to consist of high-grade steel and/or plastics. The control electronics unit of the measuring device is to possess an appropriate input-output interface to permit communication with a remote location.

The method according to the present invention, on the one hand, enables the carbon content of purifying baths to be checked on site and predetermined corrective measures to be initiated without manual intervention. In this way, the process reliability is improved and a constantly reliable purification result is obtained. Deviations from the nominal values may be detected at an early point in time and corrected automatically or manually before the purification result is impaired. On the other hand, the measurement data are preferably transmitted to a remote location so that operating or supervisory personnel are kept constantly informed about the state of the purifying bath, even when they are not present in the direct vicinity of the bath. The outlay in terms of personnel for monitoring and controlling the purifying bath may thus be considerably reduced. The documentation of the data collected in the method according to the present invention complies with the requirements of modern quality assurance. The consumption of chemicals may be documented and optimized.

Claims:

1. A method for automatically determining the content of inorganic carbon and/or total organic carbon in an aqueous purifying solution characterised in that, in a program-controlled manner:
 - 5 (a) a sample of a predetermined volume is taken from the aqueous purifying solution;
 - (b) if desired, the sample is freed of solids and/or homogenized;
 - (c) if desired, the sample is diluted with water in a ratio which has been preset or is determined as a result of a preliminary analysis;
 - (d) the inorganic carbon and/or total organic carbon is analysed using known methods;
 - 0 and
 - (e) the result of the analysis is transmitted to a remote location and output and/or stored on a data carrier and/or used as the basis of further calculations.
2. A method as claimed in claim 1 wherein, in (d), inorganic carbon and/or total organic carbon is analysed by converting the carbon of the sample into CO₂ and quantitatively
15 determining the formed CO₂.
3. A method as claimed in claim 2 wherein, in (d), the CO₂ is quantitatively determined in that it is absorbed in an absorber solution or a solid absorber and at least one of the following variables is measured: change in electrical conductivity, residual alkalinity, increase in weight.
- 20 4. A method as claimed in claim 2 wherein, in (d), the CO₂ is quantitatively determined by measuring the infrared absorption.
5. A method as claimed in claim 4 wherein the measurement of the infrared absorption is performed at a wavelength of 4.26 μm corresponding to a wave number of 2349 cm^{-1} .
- 25 6. A method as claimed in claim 4 wherein a non-dispersive photometer is used to measure the infrared absorption.

- 5 7. A method as claimed in claim 1 wherein, in (d), the total organic carbon present in the form of lipophilic substances is analysed in that the lipophilic substances are extracted into an organic solvent not miscible in all proportions with water and are gravimetrically analysed by evaporating off the solvent or photometrically analysed by infrared absorption of the lipophilic substances in the extract.
8. A method as claimed in claim 7 wherein the infrared absorption of the lipophilic substances in the extract is measured at a characteristic vibrational frequency of the CH₂ group.
- 10 9. A method as claimed in one or more of claims 1 to 8 wherein (a) to (e) are repeated after a predetermined time interval.
10. A method as claimed in one or more of claims 1 to 8 wherein (a) to (e) are repeated after time intervals which are the shorter, the greater the difference between the results of two consecutive analyses.
- 15 11. A method as claimed in one or more of claims 1 to 8 wherein (a) to (e) are performed in response to an external request.
12. A method as claimed in one or more of claims 1 to 11 wherein, in order to determine the content of total organic carbon, prior to (d), inorganic carbon is removed from the sample by acidifying the sample and expelling the formed CO₂ with a gas.
- 20 13. A method as claimed in one or more of claims 1 to 12 wherein, prior to (d), volatile organic compounds are removed from the sample by expulsion with a gas.
14. A method as claimed in one or more of claims 1 to 13 wherein, after a predetermined time interval or after a predetermined number of analyses or in response to an external request, the functioning capability of the measuring device used is checked by a control measurement of one or more standard solutions.

15. A method as claimed in one or more of claims 1 to 13 wherein the functioning capability of the measuring device used is checked by a control measurement of one or more standard solutions when the results of two consecutive measurements differ by a predetermined amount.
- 5 16. A method as claimed in one or both of claims 14 and 15 wherein, depending upon the result of the check of the measuring device used, the analyses of the content of inorganic carbon and/or total organic carbon performed between the current and the previous control measurement are provided with a status characteristic indicating the reliability of these analyses of the content of inorganic carbon and/or total organic carbon.
0
17. A method as claimed in one or both of claims 14 and 15 wherein, depending upon the result of the check of the measuring device used, the automatic analysis of the content of inorganic carbon and/or total organic carbon is continued and/or one or more of the following actions is performed: analysis of established deviations, correction of the measuring device, termination of the analyses of the content of inorganic carbon and/or total organic carbon, transmission of a status message or alarm signal to a superordinate process control system or to a monitoring device.
15
18. A method as claimed in one or more of claims 1 to 17 wherein the levels and/or consumption of the solutions used are automatically monitored and, upon the undershooting of a predetermined minimum level a warning signal is emitted.
20
19. A method as claimed in one or more of claims 1 to 18 wherein the results of the analyses and/or of the control measurements and/or of the calibrations and/or the status signals are transmitted continuously or at predetermined time intervals and/or upon request to a location different to the analysis location.
- 25 20. A method as claimed in one or more of claims 1 to 19 wherein, upon the overshooting of a predetermined maximum value or in the case of a predetermined change in the content of inorganic carbon and/or total organic carbon or in response

to a request, a device is activated which doses one or more supplementary components into the purifying solution.

- 5 21. A method as claimed in one or more of claims 1 to 19 wherein upon the overshooting of a predetermined maximum value or in the case of a provided change in the content of inorganic carbon and/or total organic carbon, bath treatment measures are initiated to reduce the content of inorganic carbon and/or total organic carbon in the purifying solution.

Abstract

**Automatic monitoring and control of the surfactant
content in aqueous process solutions**

5 A method of automatically determining the content of inorganic carbon and/or total organic
carbon in an aqueous purifying solution wherein, in program-controlled manner, (a) a sample
of a predetermined volume is taken from the aqueous purifying solution; (b) if desired, the
sample is freed of solids and/or homogenized; (c) if desired, the sample is diluted with water
in a ratio which has been preset or is determined as a result of a preliminary analysis; (d)
0 the inorganic carbon and/or total organic carbon is analysed using known methods; and (e)
the result of the analysis is transmitted to a remote location and output and/or stored on a
data carrier and/or used as the basis of further calculations. Program-controlled or
automatic, externally-initiated checking of the measuring device is provided. Bath treatment
measures may be implemented in program-controlled manner or in response to external
triggering.